

New cationic thiazole azo dyestuff cpds. - used on polyacrylonitrile or paper or keratinous material, prep'd. from methyl amino carbo-methoxy-thiazolyl-acetate and tert. aniline

Patent number: DE4128490
Publication date: 1993-03-04
Inventor: NOACK HORST DIPL CHEM (DE); MANN GERHARD PROF DR (DE); NOLL BERND DR (DE); WEINELT HERBERT DR (DE); MUEHLBERG REGINA DIPL CHEM (DE); SICKER DIETER DR (DE); HARTENSTEIN HOLGER DIPL CHEM (DE)
Applicant: BITTERFELD WOLFEN CHEMIE (DE)
Classification:
- **international:** C09B44/04; C09B44/20; D21H21/28; C09B44/00; D21H21/14; (IPC1-7): C09B29/09; C09B33/06; C09B44/04; C09B44/20; D01F1/06; D06P3/76; D21H21/28
- **european:** C09B44/04; C09B44/20; D21H21/28
Application number: DE19914128490 19910828
Priority number(s): DE19914128490 19910828

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4128490

New cationic thiazole azo dyestuffs are of the formulae (I) and (II), A = a gp. derived from an N,N-di-substd. aniline C₆H₅-NR₁R₂, R₁ = Me, Et or benzyl, R₂ = Me, Et or -CH₂CH₂N(R₅)(R₆)(R₇), R₅₋₇ = Me, Et or beta-methoxyethyl, An- = a Cl, methosulphate, ZnCl₄ or BF₄ anion. USE/ADVANTAGE - (I) are claimed for colouring polyacrylonitrile spinning compsns., and (I) and (II) for colouring paper. They are also useful for colouring keratin materials esp. in hair dyes, and (II) are also suitable for colouring polyacrylonitrile. They give red to reddish-blue hues with good fastness to washing and are readily soluble in DMF. The 2-aminothiazole dicarboxylate ester used as starting material for (I) and (II) can be prep'd. easily and contain ester gps. which are stable enough to remain intact during dyestuff synthesis. In an example, 23 g. (III) were diazotised with nitrosylsulphuric acid in concn. H₂SO₄ and coupled with 12.1 g. dimethylaniline. The dyestuff was isolated (yield ca. 45 g.), then methylated and worked up. This gave ca. 47 g. dyestuff, which dyed polyacrylonitrile in reddish-blue hues with good fastness.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 41 28 490 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 09 B 44/20
C 09 B 44/04
C 09 B 29/09
C 09 B 33/06
D 06 P 3/76
D 01 F 1/06
D 21 H 21/28
// D06P 3/18, C08J
3/20, C08L 33/20,
D01F 6/54

DE 41 28 490 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 28 490.9
(22) Anmeldetag: 28. 8. 91
(43) Offenlegungstag: 4. 3. 93

(71) Anmelder:
Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O-4400 Bitterfeld, DE

(72) Erfinder:
Noack, Horst, Dipl.-Chem., O-4500 Dessau, DE;
Mann, Gerhard, Prof. Dr., O-7042 Leipzig, DE; Noll,
Bernd, Dr., O-4440 Wolfen, DE; Weinelt, Herbert,
Dr., O-7027 Leipzig, DE; Mühlberg, Regina,
Dipl.-Chem., O-4070 Halle, DE; Sicker, Dieter, Dr.,
O-7072 Leipzig, DE; Hartenstein, Holger,
Dipl.-Chem., O-8122 Radebeul, DE

(54) Neue kationische Thiazolazofarbstoffe

(55) Die Erfindung betrifft neue kationische Thiazolazofarbstoffe, die zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, Papier und Keratinmaterialien verwendet werden können. Bei der Herstellung dieser Farbstoffe wird 2-Aminothiazol-4-carbomethoxy-5-essigsäuremethylester als Diazokomponente verwendet.

DE 41 28 490 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue kationische Thiazolazofarbstoffe, die zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, Papier und Keratinmaterialien verwendet werden können.

5 Aus der Patentliteratur sind eine Vielzahl kationischer Thiazolazofarbstoffe bekannt. Zu deren Herstellung werden 2-Aminothiazol und in 4- und 5-Stellung durch nichtionogene Reste substituierte 2-Aminothiazole eingesetzt. Die Kupplung der daraus hergestellten Diazoverbindungen erfolgt mit tertiären aromatischen Aminen, 2-substituierten Indolen und weiteren CH-aciden Kupplungskomponenten. Durch Alkylierung der Kupplungsprodukte, bevorzugt mit Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel werden die quaternären Farbsalze erhalten.

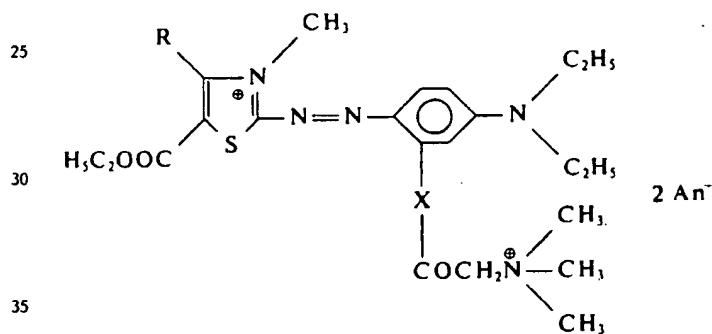
10 Aus dieser Gruppe der Cyclammoniumfarbstoffe sind besonders die roten und blauen Farbstoffe von technischem Interesse.

So werden gemäß US-PS 28 83 373 und DE-OS 21 42 565 durch Methylierung der Azokörper aus 2-Aminothiazol und tertiären aromatischen Aminen wertvolle blaue Farbstoffe für das Färben von Polyacrylnitrilfasern erhalten.

15 Kationische Azofarbstoffe aus 2-Aminothiazolen mit Carbonsäureestergruppen in 4- bzw. 5-Stellung sind u. a. in der CH-PS 4 53 529, DE-OS 22 48 738 und DE-OS 21 47 809 beschrieben.

Nach CH-PS 4 53 529 ergeben 2-Aminothiazol-4-methyl-5-carbonsäureethylester und 2-Aminothiazol-4-phenyl-5-carbonsäureethylester nach Kupplung mit Dimethylanilin und Alkylierung blaue Farbstoffe und mit 2-Methyl-indol als Kupplungskomponente rote Farbstoffe, die auf Polyacrylnitrilfasern eine hohe Lichtechnikheit besitzen.

20 Aus der DE-OS 28 22 913 ist zu entnehmen, daß biskationische Monoazofarbstoffe der Formel



25 R = CH₃ – oder C₆H₅ –

30 X = O oder NH

35 40 An = Cl⁻ oder BF₄⁻
für die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril in violetten Farbtönen geeignet sind.

Kationische Thiazolazofarbstoffe, die 2 Carbonsäureestergruppen verbunden mit dem Thiazolring enthalten, sind bisher aus der Literatur nicht bekannt.

45 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue kationische Thiazolazofarbstoffe herzustellen, die am Thiazolring 2 Carbonsäureestergruppen direkt oder über Alkylreste verbrückt tragen und die für möglichst viele Anwendungsbereiche eingesetzt werden können.

Der Aufgabe der Erfindung entsprechend mußte der zur Anwendung kommende Dicarbonsäureester des 2-Aminothiazols leicht herstellbar sein und ausreichend stabile Estergruppen enthalten, die unter den Bedingungen der Farbstoffsynthese intakt bleiben.

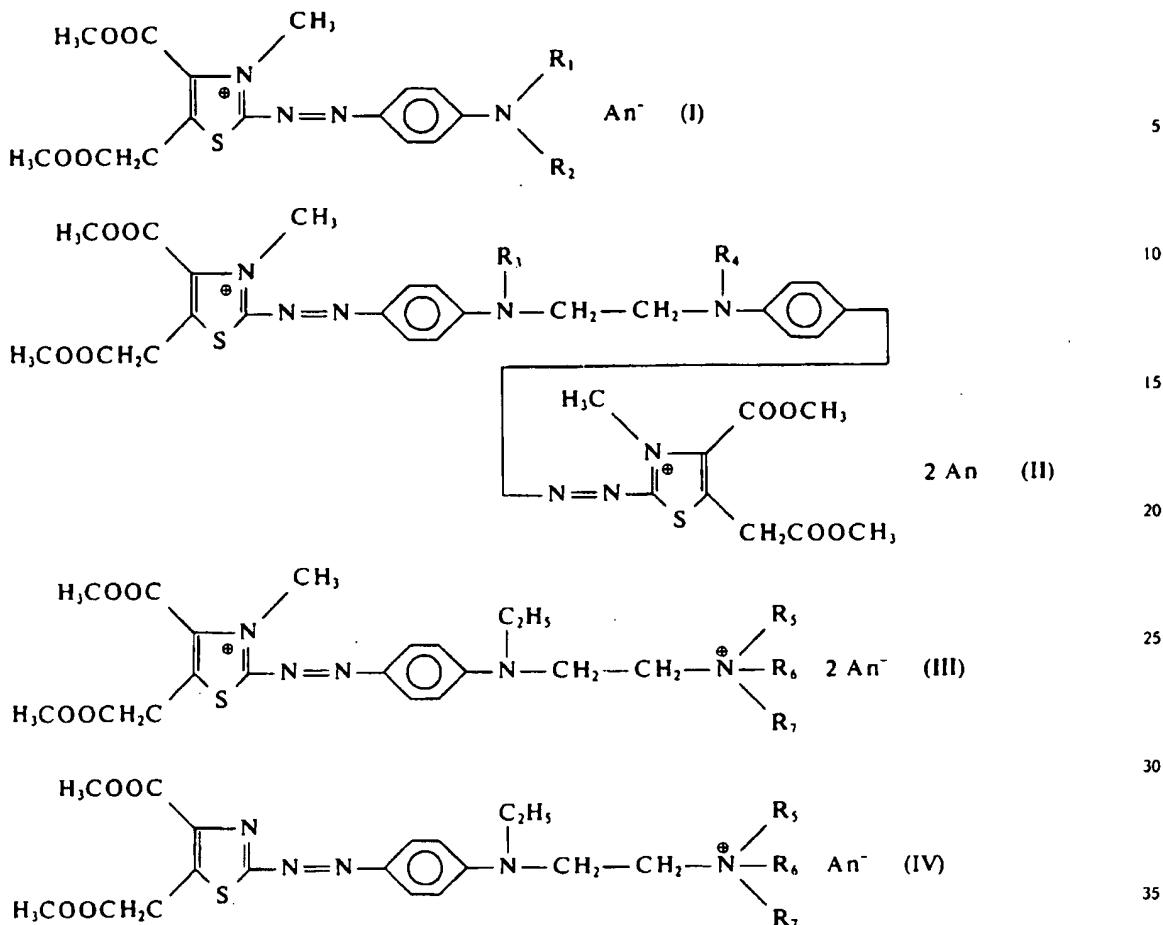
50 Es wurde gefunden, daß neue kationische Thiazolazofarbstoffe entsprechend der Aufgabenstellung erhalten werden, wenn 2-Aminothiazol-4-carbomethoxy-5-essigsäuremethylester als Diazokomponente mit tertiären aromatischen Aminen gekuppelt wird und die Kupplungsprodukte in bekannter Weise methyliert werden.

Die erfindungsgemäßen neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel

55

60

65



in der

R₁ = den Methyl-, Ethyl- oder Benzylrest und

40

R₂ = Methyl- oder Ethylreste bedeuten,

R₃ und R₄ = für Methyl- oder Ethylgruppen steht, wobei R₃ und R₄ gleich oder verschieden sein kann,

R₅, R₆, R₇ = niederer Alkylreste bedeuten: z. B. CH₃- , C₂H₅- oder CH₂CH₂OCH₃ und

An⁻ für das chlorid-, Methosulfat-, Tetrachlorzinkat- oder Tetrafluorboratanion steht, können zum Färben von Polyacrylnitrilmaterial, Papier und zur Haarfärbung verwendet werden.

45

Für die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril sind besonders die neuen Farbstoffe der Formel II und III geeignet. Sie zeichnen sich durch geringes Ausbluten in den Waschbädern und eine überraschende gute Löslichkeit in Dimethylformamid aus.

50

Die erfindungsgemäßen neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel I bis IV färben Polyacrylnitrilmaterialien in roten bis rötlich-blauen Tönen mit guten Allgemeinechtheiten an.

55

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1

23 g 2-Aminothiazol-4-carbomethoxy-5-essigsäuremethylester werden in 50 ml Schwefelsäure (conz.) mit 50 ml Nitrooxylschwefelsäure, welche 6,9 g Natriumnitrit entspricht, bei -5°C diazotiert. Zu der mit 500 g Eis verdünnten Diazolösung wird bei -5°C eine Lösung von 12,1 g Dimethylanilin in 50 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure (conz.) langsam hinzugesetzt. Nach ca. 2 h Nachröhren bei -5°C bis 0°C ist die Kupplung beendet. Durch Zugabe von Natriumacetat wird bis zur Bisulfatstufe abgestumpft. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Es werden ca. 45 g Farbstoff erhalten.

55

Zur Methylierung werden 45 g des obigen Farbstoffes in 500 ml Chlorbenzol (wasserfrei) eingetragen und nach Zusatz von 12,2 g Zinkoxyd bei 40°C mit 25 ml Dimethylsulfat tropfenweise versetzt, röhrt 1 h nach und danach weitere 3 h bei 80-90°C. Der anfallende Farbstoff wird abgesaugt und in 800 ml Wasser eingetragen und mit Kochsalz und Zinkchloridlösung ausgefällt. Es werden ca. 47 g Farbstoff erhalten. Der Farbstoff färbt Polyacrylnitril in rotstichig blauen Tönen mit guten Allgemeinechtheiten an.

60

65

Ausführungsbeispiel 2

23 g 2-Aminothiazol-4-carbomethoxy-5-essigsäuremethylester werden im Beispiel 1 beschrieben diazotiert. Zu der mit 500 g Eis verdünnten Diazotierung werden bei -5 bis 0°C 32 g N-Ethyl-N-phenylaminoethyl-trimethylammoniummethosulfat in 150 ml Wasser hinzugesetzt. Nach 2-3 h wird durch Zusatz von verdünnter Natronlauge auf pH 4 gestellt und der Farbstoff abgesaugt. Es werden 60 g 5 Farbstoff erhalten. Der Farbstoff färbt Papier in roten Tönen.

Ausführungsbeispiel 3

30 g des nach Beispiel 2 erhaltenen Farbstoffes werden in 120 ml Wasser mit 7 g Zinkoxyd verrührt und in ca. 15 min bei 30-35°C mit 15 g Dimethylsulfat hinzugesetzt. Nach ca. 1ständigem Nachröhren bei ca. 35°C wird auf 60°C erwärmt und ca. 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Aus der mit 50 ml Wasser verdünnten Reaktionslösung wird der methylierte Farbstoff durch Zusatz von 20 g Kochsalz und 40 ml Zinkchloridlösung (12,5%ig) abgeschieden und getrocknet. Der Farbstoff ergibt auf Polyacrylnitril violette Nuancen mit guten Allgemeinechtheiten.

Ausführungsbeispiel 4

23 g 2-Aminothiazol-4-carbomethoxy-5-essigsäuremethylester werden wie in Beispiel 1 diazotiert und die Diazotierung in 500 ml Eis eingetragen.

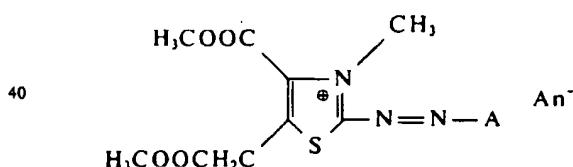
Bei -5 bis 0°C werden zur Kupplung 13,4 g N,N'-Diethyl-N,N'-diphenylethyleniamin gelöst in 200 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure hinzugesetzt und ca. 2 h bei -5 bis 0°C gerührt. Danach wird mit Natronlauge (25%ig) bei 5-10°C auf pH 6-7 eingestellt und der Farbstoff angesaugt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen.

Der feuchte Preßkuchen wird in 150 ml Wasser mit 24,4 g Zinkoxyd verrührt und bei 35-40°C 48 ml Dimethylsulfat hinzugesetzt. Es wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und danach auf 60°C erwärmt, eine weitere Stunde gerührt und aus der mit 100 ml Wasser verdünnten Reaktionslösung der Farbstoff mit 80 ml Zinkchlorid-Lösung und Kochsalz ausgefällt.

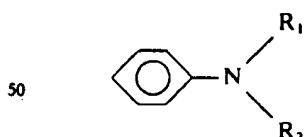
Es werden ca. 46 g Farbstoff erhalten. Der Farbstoff färbt Polyacrylnitril in violetten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten an.

Patentansprüche

35 1. Neue kationische Thiazolazofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß diese der allgemeinen Formel

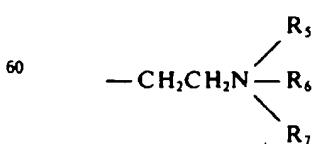


45 in der A der Rest eines N,N-disubstituierten Anilins der Formel



in der

55 $\text{R}_1 = \text{CH}_3-, -\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R}_2 = \text{CH}_3-, -\text{C}_2\text{H}_5$ oder

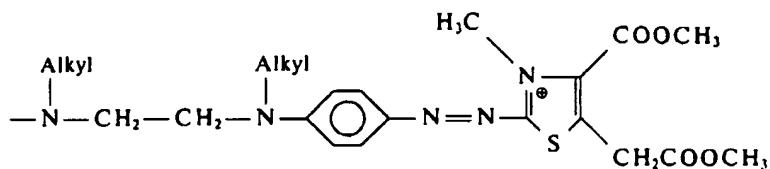


65 bedeuten,

wobei $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7 = \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -Reste darstellen, und
 An^- für das Chlorid-, Methosulfat-, Tetrachlorozinkat- und Tetrafluorboratanion stehen, entsprechen.

2. Neue kationische Thiazolazofarbstoffe nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Rest A in

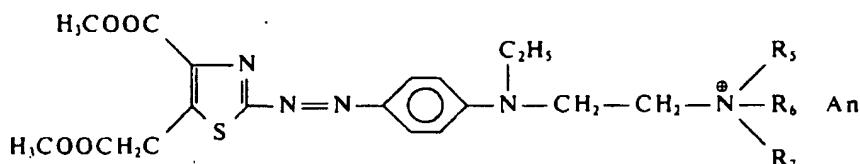
Formel 1



5

in der Alkyl- für den Methyl- oder Ethylrest steht, bedeutet:

3. Neue kationische Thiazolazofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß diese der Formel



15

in der

R₅, R₆, R₇ = CH₃, CH₂H₅ – oder
 –CH₂CH₂O–CH₃-Reste bedeuten und
 An[–] für Chlorid-, Methosulfat-, Tetrachlorozinkat- und Tetrafluorboratanion steht,
 entsprechen.

25

4. Verwendung von Farbstoffen der Formel der Ansprüche 1 und 2 zum Färben von Polyacrylnitril in der Spinnmasse.

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 3 zum Färben von Papier.

30

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -